

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Н. Т. КУДРЯВЦЕВ

**ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ ГУБЧАТЫХ ОСАДКОВ ЦИНКА
НА КАТОДЕ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 2 III 1950)

Вопрос о причинах электролитического осаждения металлов в губчатой форме до последнего времени оставался дискуссионным. В работах различных авторов это явление объяснялось влиянием выделяющегося водорода (^{1, 2}), разрядом комплексных ионов (³), окислением продуктов электролиза (⁴⁻⁶), адсорбцией на растущих кристаллах, образующихся в катодной пленке, коллоидальных веществ (^{7, 8}) и т. д. Анализ этих указаний, результаты экспериментальной проверки и дополнительных исследований, приведенные в данной работе, свидетельствуют о недостаточности ранее предложенных объяснений.

Нами были изучены условия и причины возникновения губчатых образований металлов на катоде как при высоких, так и при низких плотностях тока. Наиболее подробно рассмотрен этот вопрос при электролизе щелочных (цинкатных) электролитов, для которых губка является характерной, обычной формой осадка.

Было обнаружено, что при электролизе цинкатных растворов без специальных добавок на катоде возникают губчатые образования двух видов: 1) сплошная губка по всей поверхности катода в области предельного тока и 2) местные губчатые наросты, образующиеся при плотностях тока ниже предельных, которые возникают на поверхности катода через некоторое время после начала электролиза и развиваются на ней постепенно.

Измерения потенциалов в цинкатных электролитах, проведенные обычным компенсационным методом, показали, что до области предельных токов катодная поляризация в них выражается небольшой величиной, значительно меньшей, чем в цианистых электролитах, и мало меняется с изменением состава электролита. Во всех случаях она не превышает несколько сотых долей вольта. В предыдущих сообщениях (⁹) отмечалось, что величина поляризации в цинкатных растворах зависит от скорости измерения и что при малых скоростях она велика, а при больших незначительна. Тем самым было показано, что поляризация в цинкатных растворах имеет преимущественно концентрационный характер и только небольшая часть ее может быть отнесена за счет химической.

Исследования причин образования губчатой формы цинковых осадков при высоких плотностях тока показали, что это явление, как указывалось раньше (¹⁰), связано с резким понижением концентрации разряжающихся ионов в прикатодной пленке, которое возникает при повышении плотности тока до величины предельного тока диффузии. Мы полагаем, что вследствие недостатка ионов у катода отдельные грани кристаллов, прекратившие свой рост, пассивируются и после восстановления необходимой их концентрации на этих гранях возникают новые кристаллы, которые растут также недолго. Чередование

процессов роста и пассивирования кристаллов приводит к тому, что частицы металлов, представляющие собой скопление отдельных мелких конгломератов кристаллов, оказываются непрочно связанными друг с другом и с поверхностью катода. После значительного увеличения поверхности и снижения истинной плотности тока дальнейшее развитие губки продолжается и иногда усиливается под влиянием структуры предыдущего слоя — подслоя.

Губчатые образования при низких плотностях тока (ниже предельных) возникают в цинкатных электролитах сначала на отдельных разрозненных друг от друга местах катода в виде точечных, бугорчатых рыхлых наростов, число и размеры которых постепенно увеличиваются. Как появление, так и дальнейшее развитие губчатого осадка протекает спокойно, без видимого выделения водорода; выход по току составляет 98—100%. Строго определенных зависимостей характера осадка от состава электролита не было установлено. Губка появлялась в различных местах катода как в разбавленных, так и в концентрированных растворах (по цинку и щелочи) при комнатной и повышенной температуре.

Резкое изменение характера осадка было обнаружено только после добавления к цинкатному электролиту небольшого количества (доли грамма на литр) солей ртути, олова и свинца, а также при электролизе с цинковыми анодами, содержащими примеси этих металлов. В присутствии ионов этих металлов в электролите при плотностях тока ниже предельных на катоде выделяются плотные, светлые осадки, совершенно свободные от губчатых образований. Эти добавки действуют только при низких плотностях тока ($D_k < D_{k\text{ пред}}$), не устраняют губкообразования в области предельного тока и не изменяют величины последнего. На катодную поляризацию эти добавки в малых количествах не влияют.

При исследовании причин образования губки в цинкатных электролитах при низких плотностях тока были обнаружены следующие особенности процесса:

а) Потенциалы катода со временем электролиза при низких плотностях тока одинаково устойчивы как в электролите с добавками Sn, Pb и Hg, так и без них. Начало образования губки в электролите без добавок не связано с каким-либо изменением потенциала.

б) Опыты по электролизу очень чистых, свободных от карбонатов и других примесей, цинкатных растворов в обычной и в водородной атмосфере и растворов, специально загрязненных органическими и неорганическими веществами (кроме Sn, Pb и Hg), дали одинаковые результаты как в отношении характера осадка (губки), так и в отношении катодной поляризации.

в) Большое влияние оказывает на характер осадка материал катода, или, точнее, природа подслоя. На свинцовом и оловянированном катоде образования губки никогда не наблюдалось даже при длительном электролизе, что объясняется образованием в растворе (у катода) ионов свинца за счет растворения окиси свинца, всегда присутствующей на поверхности свинца. Влияние на форму катодного осадка цинка или оловянного катода значительно слабее, чем свинцового, что можно объяснить меньшей растворимостью олова и его окиси в щелочном растворе.

г) Опыты показали, что в чистых цинкатных растворах, приготовленных химическим способом, электролиз с нерастворимыми (платиновыми и никелевыми) анодами не дает губки на катоде, в то время как при электролизе с анодами из очень чистого (спектрального) цинка губка образуется, как обычно. Такая же разница была обнаружена в характере осадков при электролизе растворов, приготовленных химическим способом и анодным растворением цинка в едкой щелочи.

д) После добавления к цинкатному раствору (приготовленному химическим способом) цинковой пыли (или губки) на катоде обра-

зуется губка так же, как при электролизе с чистыми цинковыми анодами. Наоборот, после погружения на короткое время в такой или другой цинкаты раствор (из которого на катоде раньше выделялся губчатый осадок) металлического свинца образование губки прекращается, и на вновь загруженном катоде растет плотный, мелкокристаллический осадок цинка. Это явление объясняется переходом в электролит (за счет растворения с поверхности окиси свинца) небольшого количества ионов свинца, достаточного для устранения причин образования губки на катоде.

е) Губчатые образования цинка на катоде возникают также на местах механических повреждений растущего слоя цинка, например на местах царапин, нанесенных на цинке во время электролиза.

На основании полученного экспериментального материала может быть высказано предположение, что причиной возникновения цинковой губки на катоде при низких плотностях тока (ниже предельных) являются коллоидные частицы цинка или частицы неполностью окисленного цинка, которые образуются в растворе прежде всего в результате неодинаковой скорости растворения отдельных участков или отдельных кристаллографических граней металла на аноде, что приводит к выкрашиванию мельчайших частиц кристаллов. Эти частицы, в виде металлических золь, переносятся на катод (электрофоретически и механически) и дают начало беспорядочному росту на них кристаллов осаждающегося металла.

Причиной образования таких частиц на отдельных местах катода могут быть также случайные механические повреждения цинка (трение поверхности) как на катоде, так и на аноде, случайное или вынужденное временное повышение катодной плотности тока до предельного тока на отдельных выступающих местах рельефной поверхности изделия и др.

С точки зрения этого предположения образование цинковой губки, наблюдаемое очень часто в верхней зоне катода, почти на самой границе раздела раствор/воздух, объясняется возникновением и действием пар дифференциальной аэрации, в результате чего происходит растворение цинка (на анодных участках пары) и образование наряду с ионами цинка коллоидных частиц цинка.

Механизм действия добавок Pb, Sn и Hg, устраняющих губку в цинкаты электролитах, представляется следующим образом. Цинк в виде мельчайших частиц, попадая в раствор, содержащий менее электроотрицательные ионы другого металла, вытесняет последний и сам переходит в раствор. Таким образом происходит полное окисление ультрамикронов цинка с переходом их в раствор в состояние ионов и выделение свинца, олова и ртути в металлическом виде.

Установленный для цинкаты растворов механизм образования губки на катоде при низких плотностях тока впоследствии оказался применимым также и для объяснения причин перехода плотных отложений в губчатую форму при электроосаждении: цинка — из слабо кислых, почти нейтральных растворов, никеля — из растворов, загрязненных цинком, олова — из стании-станнатых растворов.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
13 II 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. В. Баймаков, Электролитическое осаждение металлов, 1925. ² M. Kiliand, Berg. u. Hüttenmännische Ztg., 251 (1883). ³ О. К. Кудра, ЖФХ, 5, в. 1, 121 (1935); 9, в. 2, 286 (1937). ⁴ F. Mylius u. O. Fromm, Zs. f. anorg. Chem., 9, 158 (1895). ⁵ О. К. Кудра, Исследования катодных процессов, 1941. ⁶ О. К. Кудра и К. Н. Иванов, ЖФХ, 6, 469, 824 (1935). ⁷ F. Foerster u. O. Günther, Zs. f. Elektrochem., 5, 16 (1898); 6, 301 (1899). ⁸ W. Sebborn, Trans. Farad. Soc., 29, 285 (1933). ⁹ Н. Т. Кудрявцев, ЖФХ, 23, № 7 (1949). ¹⁰ М. Лошкарев, А. Озеров и Н. Кудрявцев, ЖФХ, 22, № 3 (1949).